

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-248164

(43)Date of publication of application : 06.09.1994

(51)Int.Cl.

C08L 65/00
 C08J 5/18
 C08J 5/24
 C08K 5/02
 C08K 5/10
 C08K 5/14
 C08K 5/3477
 C08L 45/00

(21)Application number : 05-351125

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : KOUJIMA YUUJI
 OBARA TEIJI
 NATSUUME YOSHIO

(30)Priority

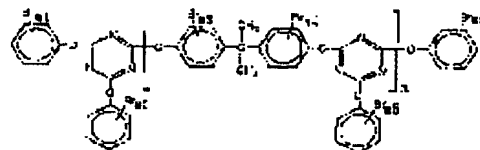
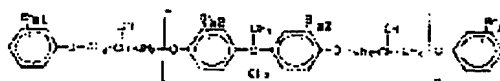
Priority number : 04361131 Priority date : 28.12.1992 Priority country : JP

(54) CROSSLINKABLE NORBORNENE RESIN COMPOSITION AND MOLDING MADE THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition which can give a molding improved in electrical insulation properties, heat resistance, chemical resistance, etc., by mixing a thermoplastic hydrogenated ring-opening norbornene resin with an organic peroxide, a crosslinking aid and a specified flame retardant.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. thermoplastic hydrogenated ring-opening norbornene resin of a molecular weight of 10000-200000 and a degree of hydrogenation of 90% or above is melt-mixed with 0.001-30 pts.wt. organic peroxide, 0.1-10 pts.wt. wt., per pt.wt. organic peroxide, crosslinking aid and optionally 5-150 pts.wt. flame retardant of formula I or II (wherein (n) and m1 to m6 integers; $n \geq 0$; $1 \leq m1 \leq 5$; $1 \leq m2 \leq 5$; $1 \leq m3 \leq 4$; $1 \leq m4 \leq 5$; $1 \leq m5 \leq 5$; and $1 \leq m6 \leq 5$) to obtain a resin composition. This resin composition is molded and crosslinked at 80-350° C for 5-120 min to obtain a crosslinked molding having a water absorptivity of 0.03% or below, an insulation resistance of 10¹⁵ to 10¹⁷ Ω , a dielectric constant of 2.0-2.5 at 1MHz and a dielectric loss tangent of 0.0001-0.0007.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3319116

[Date of registration] 21.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248164

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 65/00	L N Y	8215-4 J		
C 0 8 J 5/18		9267-4 F		
5/24		7310-4 F		
C 0 8 K 5/02		7242-4 J		
5/10		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-351125

(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(31)優先権主張番号 特願平4-361131

(32)優先日 平4(1992)12月28日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 甲嶋 裕二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 小原 禎二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 夏梅 伊男

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54)【発明の名称】 架橋性ノルボルネン系樹脂組成物、及びそれから成る成形品

(57)【要約】

【構成】 熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂(好ましくは水素添加率90%以上)100重量部に対して有機過酸化物0.001~30重量部、及び架橋助剤

(好ましくはアリル系架橋所剤またはメタクリレート系架橋助剤)を有機過酸化物1重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは特定構造を有する難燃剤を樹脂100重量部に対して5~150重量部添加し、均一に分散させた架橋性ノルボルネン系樹脂組成物を得、フィルムやブリブregに成形し積層して、加熱圧縮成形して架橋・熱融着させて架橋成形品を得る。

【効果】 耐熱性、耐薬品性、耐湿性、耐水性、電気特性に優れ、ムラのない架橋成形品が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂 100 重量部に対して有機過酸化物 0.001~30 重量部及び有機過酸化物 1 重量部に対して架橋助剤 0.1~10 重量部を分散して成る均一な架橋性ノルボルネン系樹脂組成物。

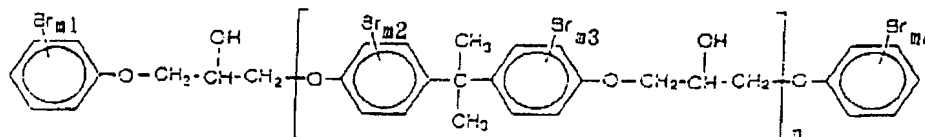
【請求項 2】 該水素化開環ノルボルネン系樹脂の水素添加率が 90% 以上である請求項 1 記載の架橋性ノルボ*

* ルネン系樹脂組成物。

【請求項 3】 該架橋助剤がアリル系架橋助剤またはメタクリレート系架橋助剤である請求項 1、または 2 記載の架橋性ノルボルネン系樹脂組成物。

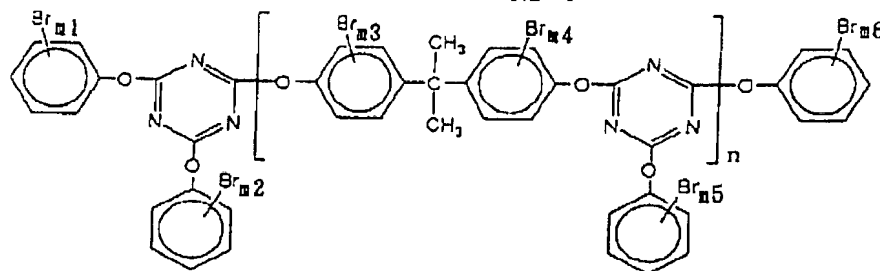
【請求項 4】 熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂 100 重量部に一般式 1

【化 1】



(一般式 1 中、 n, m_1, m_2, m_3, m_4 は整数であり、 $n \geq 0, 1 \leq m_1 \leq 5, 1 \leq m_2 \leq 4, 1 \leq m_3 \leq 4, 1 \leq m_4 \leq 5$ である)、または一般式 2

【化 2】



(一般式 2 中、 $n, m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6$ は整数であり、 $n \geq 0, 1 \leq m_1 \leq 5, 1 \leq m_2 \leq 5, 1 \leq m_3 \leq 4, 1 \leq m_4 \leq 4, 1 \leq m_5 \leq 5, 1 \leq m_6 \leq 5$ である) で表される難燃剤を 5~150 重量部添加して成る請求項 1、2、または 3 記載の架橋性ノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1、2、3、または 4 記載の架橋性ノルボルネン系樹脂組成物から成る架橋性成形品。

【請求項 6】 フィルム、またはシートである請求項 5 記載の架橋性成形品。

【請求項 7】 プリブレグである請求項 5 記載の架橋性成形品。

【請求項 8】 請求項 5、6、または 7 記載の架橋性成形品を加熱し架橋させたものである架橋成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気絶縁性に優れた架橋性ノルボルネン系樹脂組成物、それから成る架橋性成形品、及び架橋成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子計算機、通信機などの精密機器等の回路は、技術の進歩に伴い、演算処理の高速化や高信頼化、高密度化などの要求が高まり、回路基板の多層化、高精度化、微細化など、高性能化が進んでいる。

【0003】 従来、このような回路基板としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹

脂、あるいはポリブタジエン樹脂などが用いられており、技術の進歩に応じて改良されつつある（特開昭 60-84317 号、特開昭 60-258233 号、特開昭 60-202130 号、特開平 3-37256 号、特開平 3-55237 号、特開平 3-166256 号、特開平 3-275760 号等）。

【0004】 しかし、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂は、通常、誘電率が 4.0 以上、誘電正接が 0.01 以上と高いため電気特性に難があり、これらの樹脂を回路基板等に用いた場合、演算処理の高速化や高信頼化が困難であった。一方、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂等の熱可塑性樹脂を用いたプリブレグの積層板は、耐熱性に劣るため、ハンダづけの際などに、クラックや剥離が生じることがあり、寸法安定性も悪く、多層化が困難であった。

【0005】 最近、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を、有機過酸化物架橋させることにより、耐熱性、耐溶剤性等を改良する方法が提案されている。例えば、特開昭 62-34924 号公報で開示された方法では、樹脂と架橋助剤を混練した後粉砕し、それに有機過酸化物溶液を含浸させ、溶媒を除去した後、プレス成形して架橋する方法が開示されている。しかし、このような手順では、工程が複雑であり、効率が悪い上、有機過酸化物が必ずしも均一に分散しないという問題がある。また、該公報で開示されている熱可塑性ノルボルネン系樹脂はノルボルネン系単量体とエチレンの共重合体であり、開示されてい

ない水素化開環ノルボルネン系樹脂をこの方法で有機過酸化物で架橋しようとする、しばしば、重合体の分解による分子量の低下が生じ、ハンダづけ等に必要な耐熱性が得られないことが判明した。

【0006】また、特開平2-255848号公報には、水素化開環ノルボルネン系樹脂を含めた熱可塑性ノルボルネン系樹脂に非晶性または低結晶性の α -オレフィン系共重合体及び非晶性または低結晶性のスチレン系共重合体を配合した樹脂組成物を有機過酸化物を用いて架橋することが開示されているが、水素化開環ノルボルネン系樹脂については具体的に架橋された例はなく、これらの特殊な樹脂を配合しない水素化開環ノルボルネン系樹脂を有機過酸化物を用いて架橋することは開示されていない。さらに、該公報では、このような樹脂組成物に有機過酸化物、架橋助剤、難燃剤を配合して架橋する方法と樹脂と有機過酸化物を配合して架橋した後で難燃剤を配合する方法が開示されているが、架橋後に難燃剤を配合する方法では、ブリブレッグの積層板等に用いる場合に難燃剤が均一に分散しにくく、実用的でないという問題があり、また、架橋前に難燃剤を配合する場合に、樹脂として水素化開環ノルボルネン系樹脂のみを用いた場合は、該公報に例示されている難燃剤では、有機過酸化物で変性してしまい十分な難燃性が得られない、均一に分散しないものがあるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、耐熱性に優れ、誘電率、誘電正接の低い樹脂から成る成形品の開発を目的に鋭意研究の結果、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂に有機過酸化物及び架橋所剤を均一に分散させると、重合帯の分解を生じることなく、架橋し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂100重量部に対して有機過酸化物0.001~30重量部及び有機過酸化物1重量部に対して架橋助剤0.1~10重量部を分散して成る均一な架橋性ノルボルネン系樹脂組成物、該架橋性ノルボルネン系樹脂組成物から成る架橋性成形品、及び該架橋性成形品を加熱し架橋させたものである架橋成形品が提供される。

【0009】(熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂)本発明に用いられる熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂は、特開平3-14882号や特開平3-122137号等で公知の樹脂であり、具体的には、ノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物である。

【0010】ノルボルネン系単量体も、上記公報や特開平2-227424号、特開平2-276842号などで公知の単量体であって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれ

ら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5,5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデシル-2-ノルボルネン等；ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加した単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1,4:5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-2,3-シクロペンタジエノナフタレン、6-メチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4:5,10:6,9-トリメタノ-1,2,3,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a-ドデカヒドロ-2,3-シクロペンタジエノアントラセン等；シクロペンタジエンの多量体である多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン、5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-2,3-シクロペンタジエノナフタレン等；等が挙げられる。

【0011】ノルボルネン系単量体の開環重合は公知の方法でよく、必要に応じて、他の共重合可能な単量体と共重合してもよい。重合体を特開平3-95235号等で公知の方法により、 α 、 β -不飽和カルボン酸及び/またはその誘導体、スチレン系炭化水素、オレフィン系不飽和結合及び加水分解可能な基を持つ有機ケイ素化合物、不飽和エポキシ単量体を用いて変性させてもよい。これらの樹脂を水素添加することにより熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂とする。水素化後に樹脂を変性してもよい。

【0012】水素化開環ノルボルネン系樹脂の分子量はシクロヘキサンを溶媒とするGPC(ゲル・パーシエーション・クロマトグラフィ)法で測定したポリスチレン換算値で、10,000~200,000、好ましくは20,000~100,000、より好ましくは25,000~50,000である。数平均分子量が小さすぎると機械的強度が劣り、大きすぎると成形性が悪くなる。また、水素添加率は耐熱劣化性や耐光劣化性を向上させるために、90%以上、好ましくは95%以上、よ

り好ましくは、99%以上である。

【0013】本発明で用いる水素化開環ノルボルネン系樹脂には、均一に分散できる限りにおいて、所望により、フェノール系やリン系等の老化防止剤；フェノール系等の熱劣化防止剤；ベンゾフェノン系等の紫外線安定剤；アミン系等の帯電防止剤；脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステル及び部分エーテル等の滑剤；等の各種添加剤を添加してもよい。

【0014】（有機過酸化物）本発明に用いる有機過酸化物は、特に限定されず、特開昭62-34924号公報等で公知のものでよく、例えば、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；ジクミンパーオキシド、*t*-ブチルクミンパーオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン等のジアルキルパーオキシド類；ジプロピオニルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,1,3-ジ(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン等のパーオキシケタール類；*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類；*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカルボナート、ジ(イソプロピルパーオキシ)ジカルボナート等のパーオキシカルボナート等のケトンパーオキシド類；等が挙げられる。

【0015】（架橋助剤）本発明に用いる架橋助剤も、特に限定されず、特開昭62-34924号公報等で公知のものでよく、キノンジオキシム、ベンゾキノンジオキシム、*p*-ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系架橋助剤；N,N-*m*-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系架橋助剤；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系架橋助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート*

*等のメタクリレート系架橋助剤；ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン等のビニル系架橋助剤；等が例示される。中でも、アリル系架橋助剤、メタクリレート系架橋助剤が、均一に分散させやすく、好ましい。

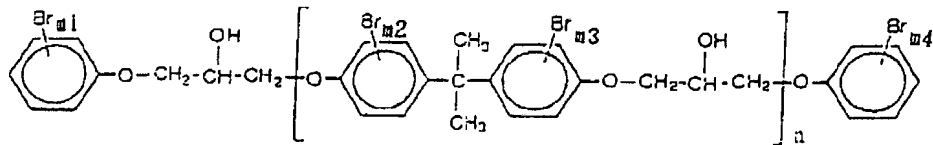
【0016】（架橋性ノルボルネン系樹脂組成物）本発明の架橋性ノルボルネン系樹脂組成物は、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂に有機過酸化物と架橋助剤を添加して成る均一な組成物である。

【0017】有機過酸化物の添加量が少なすぎると架橋が起こり難くなることから、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂100重量部に対して0.001重量部以上、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.05重量部以上、特に好ましくは1重量部以上の有機過酸化物を添加する。また、有機過酸化物の添加量が多すぎると架橋した樹脂の電気特性、耐水性、耐湿性等が低下するため、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂100重量部に対して30重量部、好ましくは15重量部、より好ましくは10重量部、特に好ましくは5重量部を超えないように有機過酸化物を添加する。

【0018】また、架橋助剤の添加量は、有機過酸化物1重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部である。架橋助剤の添加量が少なすぎると架橋が起こりにくく、水素化開環ノルボルネン系樹脂が分解して分子量が低下するため、ハンダづけに必要な耐熱性が得られない。架橋助剤の添加量が多すぎると架橋した樹脂の電気特性、耐水性、耐湿性等が低下するため好ましくない。

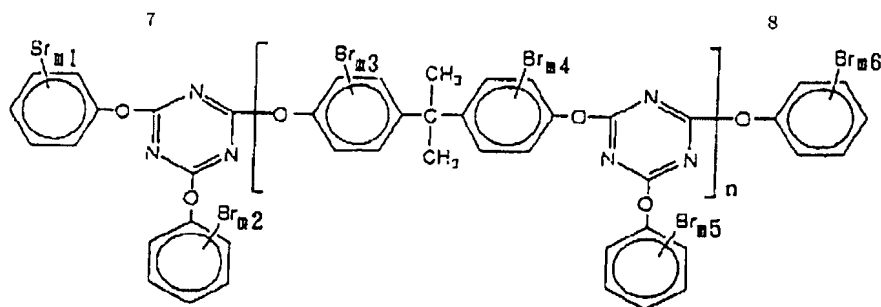
【0019】さらに、本発明の架橋成形品の難燃性を高めるためには、本発明のノルボルネン系樹脂組成物には、難燃剤を均一に分散させることが好ましい。本発明において用いる難燃剤は、樹脂組成物として均一に分散させることができるものであり、また、樹脂組成物として配合した状態や、架橋反応の工程において、有機過酸化物によって分解、変性、変質しないものが好ましい。具体的には一般式1

【化3】



（一般式1中、 n 、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 は整数であり、 $n \geq 0$ 、 $1 \leq m_1 \leq 5$ 、 $1 \leq m_2 \leq 4$ 、 $1 \leq m_3 \leq 4$ 、 $1 \leq m_4 \leq 5$ 、好ましくは $2 \leq m_1 \leq 4$ 、 $2 \leq m_2 \leq 3$ 、 $2 \leq m_3 \leq 3$ 、 $2 \leq m_4 \leq 4$ 、特に好ましくは $m_1 = 3$ 、 $m_2 = 2$ 、 $m_3 = 3$ である）または一般式2

【化4】



(一般式2中、 n 、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 、 m_5 、 m_6 は整数であり、 $n \geq 0$ 、 $1 \leq m_1 \leq 5$ 、 $1 \leq m_2 \leq 5$ 、 $1 \leq m_3 \leq 4$ 、 $1 \leq m_4 \leq 4$ 、 $1 \leq m_5 \leq 5$ 、 $1 \leq m_6 \leq 5$ 、好ましくは $2 \leq m_1 \leq 4$ 、 $2 \leq m_2 \leq 4$ 、 $2 \leq m_3 \leq 3$ 、 $2 \leq m_4 \leq 3$ 、 $2 \leq m_5 \leq 4$ 、 $2 \leq m_6 \leq 4$ 、特に好ましくは $m_1 = 3$ 、 $m_2 = 3$ 、 $m_3 = 2$ 、 $m_4 = 2$ 、 $m_5 = 3$ 、 $m_6 = 3$ である)で表される難燃剤が均一に分散でき、かつ有機過酸化物によって分解、変性、変質しない。添加量は水素化開裂ノルボルネン系樹脂100重量部に対して5~150重量部、好ましくは20~140重量部、特に好ましくは40~120重量部である。

【0020】水素化開環ノルボルネン系樹脂に有機過酸化物と架橋助剤、また必要に応じて難燃剤を均一に分散する方法は、特に限定されず、例えば、開環樹脂溶液中で混合・分散させて溶媒を除去する方法、開環樹脂が溶融した状態で混合・分散させる方法等がある。開環樹脂の溶媒も開環樹脂を溶解するものであれば特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン等を用いることができる。なお、開環樹脂を溶融させて有機過酸化物等を混合・分散する方法においては、架橋しない温度で、溶融・混合・分散ができなければならず、開環樹脂、有機過酸化物、架橋助剤の組み合わせによっては、この方法は使用できない。開環樹脂溶液中で混合・分散させる方法においても、溶媒を除去するために加熱する場合、架橋が起こらないように温度設定をする必要がある。

【００２１】（架橋性成形品）本発明においては、架橋性ノルボルネン系樹脂組成物を成形した後、架橋させて架橋性成形品を得る。

【００２２】架橋性ノルボルネン系樹脂組成物を成形する方法は、成形途中での架橋により成形性の悪化が起こらないように、溶媒に溶解して成形するか、架橋しない温度、または架橋速度が十分に遅い温度で溶融して成形する。溶媒としては、前述の水素化開環ノルボルネン系樹脂を溶解する溶剤を用いる。一般的には、溶媒に溶解して成形する。

【0023】具体的には、溶媒に溶解した架橋性ノルボルネン系樹脂組成物を流延して溶媒を除去してシートやフィルムに成形するか、ガラスクロス、アラミドクロス、ポリエステルクロス、ナイロンクロス等のクロス状基材、これらと同じ材質のマット状基材、不織布、クラ

フト紙、リスター紙等の基材に含浸させて成形する。基材に樹脂組成物を含浸させた架橋性成形品としては、ブリプレグが例示される。

【００２４】（架橋）本発明においては、架橋性成形品を単独で、または積層して、一定温度以上に加熱して架橋させて架橋成形品を得る。架橋反応を生じさせる温度は、主として有機過酸化物と架橋助剤の組み合わせによって決められるが、一般には、８０～３５０℃、好ましくは１２０℃～３００℃、さらに好ましくは１５０～２５０℃の温度に加熱することにより架橋する。また、架橋時間は、有機過酸化物の半減期の４倍程度にするのが好ましく、一般には、５～１２０分、好ましくは１０～９０分、さらに好ましくは２０～６０分である。架橋性成形品を積層して架橋する場合、各層の間で熱融着・架橋が起こり、一体の架橋成形品が得られる。

【0025】（架橋成形品）本発明の架橋成形品として、架橋させたものとして、積層板、回路基板、層間絶縁膜、防湿層成形用フィルム等が例示される。

【００２６】本発明の架橋成形品は、通常、吸水率が０．０３％以下、絶縁抵抗が $10^{15} \sim 10^{17} \Omega$ 、１MHzでの誘電率、誘電正接がそれぞれ２．０～２．５、０．０００１～０．０００７であり、従来の熱硬化性樹脂製成形品に比べて、耐水性、電気特性が優れている。一方、耐熱性は従来の熱硬化性樹脂製成形品と同等であり、銅箔を積層した積層板に２６０℃のハンダを３０秒接触させても、銅箔の剥離やフクレの発生等の以上は認められない。これらのことから、本発明の架橋成形品である積層板は回路基板としても好ましいものである。

【００２７】また、本発明の架橋成形品は、難燃性に優れたもの、具体的には、ＵＬ－９４規格においてＶ－２またはそれよりも優れた難燃性を示すものが好ましく、Ｖ－１またはＶ－０の難燃性を示すものがより好ましく、Ｖ－０の難燃性を示すものが特に好ましい。そのような架橋性成形品を得るためには、前述のような難燃剤を含有している架橋性ノルボルネン系樹脂組成物を用いればよい。

【００２８】（プリブレグ）本発明の架橋性成形品の具体例の一つであるプリブレグにおいては、その基材は特に限定されず、一般にプリブレグと基板として用いられるガラスクロス、アラミドクロス、ポリエステルクロス、ナイロンクロス等のクロス状基材、これらと同じ材

質のマット状基材、不織布、クラフト紙、リントー紙等を用いることができる。

【0029】本発明の架橋性ノルボルネン系樹脂組成物を用いたプリプレグの製造は、常法に従えばよく、例えば、トルエン、シクロヘキサン、キシレン等の溶剤中に架橋性ノルボルネン系樹脂組成物を濃度5～50重量%程度に溶解させ、その溶液中に基材を含浸させた後、乾燥させて、溶剤を除去すればよい。一般にプリプレグは50～500 μ m程度の厚さになるようにすることが好ましい。

【0030】(シート) 本発明の架橋性成形品の具体例の一つであるシートを製造する方法は、特に限定されない。一般にはキャスト法が用いられる。例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の溶剤中に本発明の架橋性ノルボルネン系樹脂組成物を濃度5～50重量%程度になるように溶解、分散させ、平滑面上に流延または塗布し、乾燥等により溶剤を除去し、平滑面から剥離してシートを得る。乾燥により溶剤を除去する場合は、急速な乾燥により発泡することのない方法を選択することが好ましく、例えば、低温である程度溶剤を揮発させた後、温度を上げて溶剤を十分に揮発させるようにすればよい。平滑面としては、鏡面処理した金属板や樹脂製のキャリアフィルム等を用いればよい。樹脂製のキャリアフィルムを用いる場合、キャリアフィルムの素材の耐溶性、耐熱性に注意して、用いる溶剤や乾燥条件を決めなければならない。キャスト法により得られるシートは、一般に10 μ m～1mm程度の厚みを有する。これらのシートは、架橋することにより、層間絶縁膜、防湿層、質用フィルム等として用いることができる。また、次に記載する積層板の製造に用いることもできる。

【0031】(積層板) 本発明の架橋成形品の具体例の一つである積層板は、前述のプリプレグ、及び/または未架橋のシートを積み重ね、加熱圧縮成形して架橋・熱融着させることにより、必要な厚さにしたものである。積層板を回路基板として用いる場合には、例えば、金属箔等からなる配線用導電層を積層したり、表面のエッチング処理等により回路を形成する。配線用導電層は完成品である積層板の外部表面に積層するのみでなく、目的等によっては、積層板の内部に積層されていてもよい。エッチング処理等の二次加工時の反り防止のためには、上下対象に組み合わせて積層することが好ましい。例えば、重ねたプリプレグ及び/またはシートの表面を、用いた架橋性ノルボルネン系樹脂に応じた熱融着する温度以上、通常150～300℃程度に加熱し、30～80kgf/cm²程度に加圧して、各層の間に架橋・熱融着させて積層板を得る。

【0032】

【実施例】以下に実施例、比較例をあげて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、絶縁抵抗、誘電率、誘電

正接、吸水率はJIS C 6481により測定し、難燃性はUL-94規格に従って以下の方法で評価した。

【0033】厚さ1/16インチの試験片を用い、試験片の上端をクランプで止めて試験片を垂直に固定し、試験片の下12インチのところに木綿を敷く。試験片の下端にガスバーナーの火を10秒間当て、試験片の1回目の燃焼時間を測定し、火が消えたら再び下端にガスバーナーの火を10秒間当て、試験片の2回目の燃焼時間を測定する。試験片5個について1回目の燃焼時間と2回目の燃焼時間の10個のデータの総和をTとし、最大のデータをMとするときに、以下の基準により、V-0、V-1、V-2、不合格と判断した。

V-0: Tが50秒以下、Mが10秒以下、クランプまで燃え上がらず、かつ炎のついた溶融物が落下して木綿が着火しない。

V-1: Tが250秒以下、Mが30秒以下、クランプまで燃え上がらず、かつ炎のついた溶融物が落下して木綿が着火しない。

V-2: Tが250秒以下、Mが30秒以下、クランプまで燃え上がらないが、炎のついた溶融物が落下して木綿が着火した。

不合格: 上記のV-0、V-1、V-2の要件を満たさない。

【0034】実施例1

水素化開環ノルボルネン系樹脂(ZEONEX 280、日本ゼオン株式会社製、ガラス転移温度140℃、数平均分子量約28,000、水素添加率99.7%以上)20重量部と α 、 α' -ビス(4-ブチルパーオキシシ-イソプロピル)ベンゼン1重量部、ジアリルフタレート1重量部をトルエン80重量部中に分散させたところ、沈澱なども生じず、均一な溶液となった。

【0035】実施例2

実施例1で得た架橋性ノルボルネン系樹脂組成物溶液を塗工機を用いて、鏡面に仕上げたSUS板上に厚さ750 μ mになるように塗布した。60℃で20分間、さらに120℃で10分放置して乾燥させた。その後、形成されたシートをSUS板から剥した。得られたシートの厚さは約150 μ mであった。

【0036】このシート8枚を積層し、さらに両面に35 μ mの銅箔を積層して、プレス温度180℃、プレス圧40kgf/cm²で厚さ1mmになるように20分プレスして熱融着させて積層板を得た。

【0037】この積層板は260℃のハンダを30秒接触させても、銅箔の剥離やフクレ等の以上は認められず、吸水率は0.01%以下、絶縁抵抗は4 \times 10¹⁴ Ω 、1MHzでの誘電率、誘電正接はそれぞれ、2.4、0.0005であった。

【0038】この積層板をトルエンに浸漬して24時間放置したところ、膨潤が認められたが、溶解は認められなかった。

【0039】また、シート13枚を積層して、プレス温度180℃、プレス圧40kgf/cm²で厚さ1/16インチになるように20分プレスして熱融着させて難燃性試験用試験片を得た。この試験片を用いて難燃性を評価したところ、UL-94規格において、不合格であった。

【0040】実施例3

実施例1で得た架橋性ノルボルネン系樹脂組成物溶液に厚さ0.1mmのガラスクロル基材を浸漬して、取り出した。架橋性ノルボルネン系樹脂組成物を含浸させたガラスクロス基材を60℃で20分乾燥させた後、150℃で10分間放置して、プリブレグを8枚得た。このプリブレグの40重量%は本発明の架橋性成形品であり、厚さは約110μmであった。

【0041】このプリブレグ8枚を積層し、さらに両面に35μmの銅箔を積層して、プレス温度180℃、プレス圧40kgf/cm²で厚さ1mmになるように20分プレスして熱融着させて積層板を得た。

【0042】この積層板は260℃のハンダを30秒接触させても、銅箔の剥離やフクレ等の以上は認められず、吸水率は0.01%、絶縁抵抗は1×10¹¹Ω、1MHzでの誘電率、誘電正接はそれぞれ、2.7、0.0009であった。

【0043】この積層板をトルエンに浸漬して24時間放置したところ、膨潤が認められたが、溶解は認められなかった。また、実施例2と同様にして難燃性を評価したところ、UL-94規格において、不合格であった。

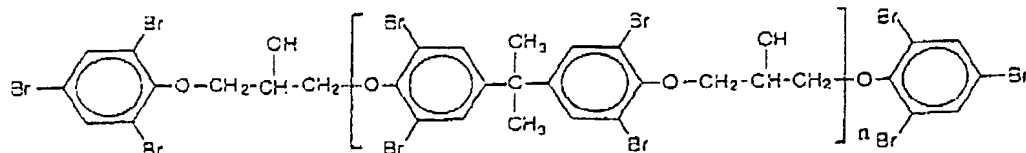
【0044】実施例4

水素化開環ノルボルネン系樹脂(ZEONEX 280)20重量部とジクミルパーオキシド1重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート1重量部をトルエン80重量部中に分散させたところ、沈澱なども生じず、均一な溶液となった。

【0045】実施例5

実施例4で得た架橋性ノルボルネン系樹脂組成物溶液を塗工機を用いて、鏡面に仕上げたSUS板上に厚さ750μmになるように塗布した。60℃で20分間、さらに120℃で10分間放置して乾燥させた。その後、形成されたシートをSUS板から剥した。得られたシートの厚さは約150μmであった。

* 40



を20重量部溶解した。この溶液100重量部を実施例1で得た樹脂溶液100重量部と混合したところ、沈澱、分離なども生じず、均一な溶液となった。

【0054】実施例8

* 【0046】このシート8枚を積層し、さらに両面に35μmの銅箔を積層して、プレス温度180℃、プレス圧40kgf/cm²で厚さ1mmになるように20分プレスして熱融着させて積層板を得た。

【0047】この積層板は260℃のハンダを30秒接触させても、銅箔の剥離やフクレ等の以上は認められず、吸水率は0.02%、絶縁抵抗は2×10¹¹Ω、1MHzでの誘電率、誘電正接はそれぞれ、2.6、0.0007であった。

【0048】この積層板をトルエンに浸漬して24時間放置したところ、膨潤が認められたが、溶解は認められなかった。また、実施例2と同様にして難燃性を評価したところ、UL-94規格において、不合格であった。

【0049】実施例6

実施例5で得た架橋性ノルボルネン系樹脂組成物溶液に厚さ0.1mmのガラスクロル基材を浸漬して、取り出した。架橋性ノルボルネン系樹脂組成物を含浸させたガラスクロス基材を60℃で20分乾燥させた後、150℃で10分間放置して、プリブレグを8枚得た。このプリブレグの40重量%は本発明の架橋性成形品であり、厚さは約110μmであった。

【0050】このプリブレグ8枚を積層し、さらに両面に35μmの銅箔を積層して、プレス温度180℃、プレス圧40kgf/cm²で厚さ1mmになるように20分プレスして熱融着させて積層板を得た。

【0051】この積層板は260℃のハンダを30秒接触させても、銅箔の剥離やフクレ等の以上は認められず、吸水率は0.03%、絶縁抵抗は1×10¹¹Ω、1MHzでの誘電率、誘電正接はそれぞれ、2.8、0.0011であった。

【0052】この積層板をトルエンに浸漬して24時間放置したところ、膨潤が認められたが、溶解は認められなかった。また、実施例2と同様にして難燃性を評価したところ、UL-94規格において、不合格であった。

【0053】実施例7

トルエン80重量部中に臭素化ビスフェノール系難燃剤(ブラセフティEB-242、マナック株式会社製、構造式

【化5】

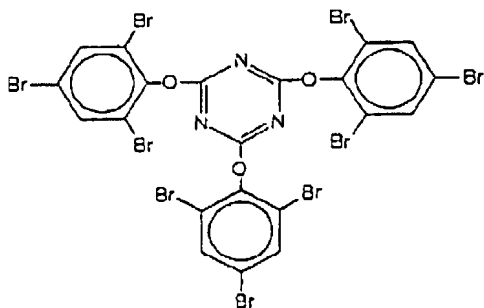
実施例7で得た架橋性ノルボルネン系樹脂組成物溶液を用いて、実施例3と同様の方法で積層板を得た。この積層板は、260℃のハンダを30秒接触させても、銅箔の剥離やフクレなどの以上は認められず、吸水率は0.

0.2%、絶縁抵抗は $5 \times 10^{15} \Omega$ 、1MHzでの誘電率、誘電正接はそれぞれ、3.0、0.001であった。この積層板をトルエンに浸漬して24時間放置しても溶解は認められなかった。また、難燃性を評価したところ、UL-94規格において、V-0であった。

【0055】実施例9

トルエン80重量部中に臭素化芳香族トリアジン系難燃剤（第一工業製薬株式会社製、ピロガードSR245、構造式

【化6】



）を20重量部溶解した。この溶液100重量部を実施例1で得た樹脂溶液100重量部と混合したところ、沈澱、分離なども生じず、均一な溶液となった。

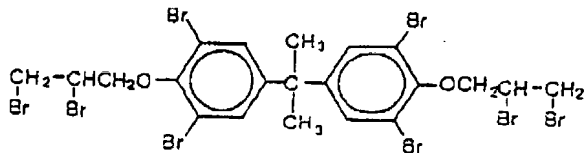
【0056】実施例10

実施例9で得た架橋性ノルボルネン系樹脂組成物溶液を用いて、実施例3と同様の方法で積層板を得た。この積層板は、260℃のハンダを30秒接触させても、銅箔の剥離やフクレなどの以上は認められず、吸水率は0.02%、絶縁抵抗は $3 \times 10^{15} \Omega$ 、1MHzでの誘電率、誘電正接はそれぞれ、3.0、0.001であった。この積層板をトルエンに浸漬して24時間放置しても溶解は認められなかった。また、難燃性を評価したところ、UL-94規格においてV-0であった。

【0057】実施例11

トルエン80重量部中にビスフェノール系難燃剤（フアイヤーガード3100、帝人化成株式会社製、構造式

【化7】



）を20重量部溶解した。この溶液100重量部を実施例1で得た樹脂溶液100重量部と混合したところ、沈澱、分離なども生じず、均一な溶液となった。

【0058】実施例12

実施例11で得た架橋性ノルボルネン系樹脂組成物溶液を用いて、実施例3と同様の方法で積層板を得た。この積層板は、260℃のハンダを30秒接触させても、銅

箔の剥離やフクレなどの以上は認められず、吸水率は0.02%、絶縁抵抗は $3 \times 10^{15} \Omega$ 、1MHzでの誘電率、誘電正接はそれぞれ、3.0、0.001であった。この積層板をトルエンに浸漬して24時間放置しても溶解は認められなかった。また、難燃性を評価したところ、UL-94規格においてV-2であった。

【0059】比較例1

高粘度の液状のエポキシ系熱硬化性組成物（硬化型エポキシ系化合物として油化シェル社製のエピコート5046 100重量部に、硬化剤としてジシアンジアミド4重量部、ジメチルホルムアミド14重量部、硬化助剤としてベンジルジメチルアミン0.2重量部を添加したもの）70重量部をメチルエチルケトン100重量部中に分散、溶解させた。

【0060】この溶液に厚さ0.1mmのガラスクロス基材を浸漬した。このエポキシ系熱硬化性組成物を含浸させたガラスクロス基材を60℃で10分乾燥させた後、150℃で10分間放置して、プリプレグを8枚得た。このプリプレグの約50重量%は架橋性ノルボルネン系樹脂組成物であり、厚さは約130μmであった。

【0061】この8枚のプリプレグを積層し、さらに両面に35μmの銅箔を積層して、プレス温度180℃、プレス圧力40kgf/cm²で、厚さ1mmになるように約90分プレスして熱融着させて積層板を得た。

【0062】この積層板は、260℃のハンダを30秒接触させても、銅箔の剥離やフクレ等の異常は認められなかったが、吸水率は0.15%、絶縁抵抗は $1 \times 10^{15} \Omega$ 、1MHzでの誘電率、誘電正接はそれぞれ、4.8、0.022であり、吸水性、誘電率、誘電正接が電気絶縁材料として好ましいものではなかった。

【0063】比較例2

水素化開環ノルボルネン系樹脂（ZEONEX 280）20重量部とジクミルパーオキサイド1重量部をトルエン80重量部中に分散させたところ、沈澱等生じず、均一な溶液となった。

【0064】この架橋性ノルボルネン系樹脂組成物溶液を、塗工機を用いて、鏡面に仕上げたSUS板上に厚さ750μmになるように塗布した。60℃で20分、さらに120℃で10分放置して乾燥させ、その後SUS板から剥した。得られたシートの厚さは約150μmであった。

【0065】このシート8枚を積層し、さらに両面に35μmの銅箔を積層して、プレス温度180℃、プレス圧40kgf/cm²で厚さ1mmになるように20分プレスして熱融着させて積層板を得た。

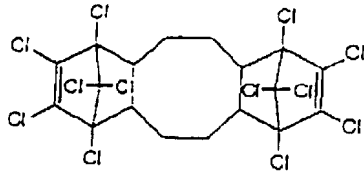
【0066】この積層板は、260℃のハンダを30秒接触させると、銅箔の剥離、フクレの発生が認められ、さらに変形が認められた。

【0067】この積層板をトルエンに浸漬して24時間放置したところ、積層板の大部分が溶解した。

【0068】比較例3

トルエン80重量部に環状クロロパラフィン系難燃剤
(デクロランプラス、オキシデンタルケミカル株式会社
製、構造式

【化8】



*) 20重量部を溶解した。この溶液100重量部を実施
例1で得た樹脂溶液100重量部と混合したところ、溶
解せず、一週間放置すると沈澱を生じた。

【0069】

* 【発明の効果】本発明の架橋性ノルボルネン系樹脂組成
物を架橋した成形品は、耐熱性、耐薬品性、耐湿性、耐
水性、電気特性に優れており、260℃のハンダを30
秒接触させても銅箔の剥離やフクレの発生等が起こら
ず、トルエンに溶解しにくくなるなど、特に耐熱性、耐
10 薬品性に優れ、またムラがなく、高周波回路基板等とし
て有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁴

C 08 K 5/14
5/3477
C 08 L 45/00

識別記号

L K B

庁内整理番号

7242-4 J
7242-4 J
7921-4 J

F I

技術表示箇所